

JP2002-308913A (Translation-in-part)

Title of the invention:

PROCESS FOR PREPARING FLUORINE-CONTAINING
POLYMER LATEX

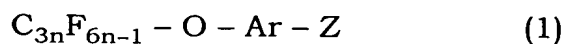
Application No.: 109886/2001

Filed on: April 9, 2001

Abstract

There is provided a process for preparing a fluorine-containing polymer latex providing a fluorine-containing polymer material being excellent in characteristics of a powder and mechanical properties of a molded article.

The preparation process of a fluorine-containing polymer latex comprises emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin solely or a fluorine-containing olefin and other monomer in an aqueous medium in the presence of at least one of fluorine-containing aromatic surfactants represented by the formula (I):



wherein Ar is a divalent aromatic group which may have a substituent; Z is a sulfonic acid or its salt; n is an integer of from 1 to 8. There are also provided a fine powder and dispersion obtained therefrom.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-308913

(P2002-308913A)

(43)公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

C 0 8 F 2/26

C 0 8 F 2/26

A 4 J 0 1 1

14/26

14/26

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-109886 (P2001-109886)

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

(22)出願日 平成13年4月9日 (2001. 4. 9)

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 清水 哲男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 浅野 道男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素重合体ラテックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 粉体特性や成形品の機械的特性に優れる含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供する。

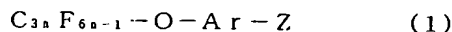
【解決手段】 式 (I) : $C_{3n}F_{6n-1}-O-Ar-Z$

(1)

(式中、Arは置換基を有していてもよい2価の芳香族基、Zはスルホン酸またはその塩、nは1~8の整数)で表される芳香族系含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法、それから得られるファインパウダーおよびディスパーション。

【特許請求の範囲】

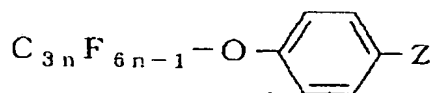
【請求項 1】 式 (I) :



(式中、Ar は置換基を有していてもよい 2 価の芳香族基、Z はスルホン酸またはその塩、n は 1~8 の整数) で表される芳香族系含フッ素界面活性剤の少なくとも 1 種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 2】 前記芳香族系含フッ素界面活性剤が、式 (II) :

【化 1】



(式中、Z および n は前記と同じ) で示される界面活性剤である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 前記 Z で示されるスルホン酸の塩が、アルカリ金属塩、アンモニウム塩または低級アルキルアミン塩である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 前記含フッ素オレフィンがテトラフルオロエチレンであり、得られる含フッ素重合体がポリテトラフルオロエチレンである請求項 1~3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1~3 のいずれかに記載の芳香族系含フッ素界面活性剤の少なくとも 1 種を水性媒体に対して 0.001~0.5 重量%の量で重合開始時に添加して乳化重合を開始する請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 得られる含フッ素重合体粒子の一次粒子径が 0.08~0.2 μm である請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1~6 のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスから含フッ素重合体粒子を凝析または凝集して得られる含フッ素重合体粉末。

【請求項 8】 請求項 1~6 のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液。

【請求項 9】 含フッ素重合体粒子がポリテトラフルオロエチレンであり、その一次粒子径が 0.08~0.2 μm である請求項 8 記載の含フッ素水重合体水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の芳香族系含フッ素界面活性剤の存在下に水性媒体中で含フッ素オレフィンを乳化重合する含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、含フッ素オレフィンをモノマーと

して水性分散液中で乳化重合して含フッ素重合体ラテックスを製造する場合、重合系に界面活性剤 (乳化剤) を存在させることが必須であり、各種の界面活性剤が提案され使用されている。

【0003】 こうした界面活性剤が、得られる含フッ素重合体の種々の特性、たとえば粉体特性や成形品の機械的特性に影響を及ぼすことが知られている (特開昭 52-52984 号公報、特開昭 57-164199 号公報、特開平 11-246607 号公報、特開平 11-512133 号公報など)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特定の芳香族系含フッ素界面活性剤を使用して、含フッ素オレフィンの乳化重合を行ない、粉体特性や成形品の機械的特性に優れた含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、式 (I) :

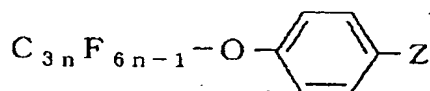


(式中、Ar は置換基を有していてもよい 2 価の芳香族基、Z はスルホン酸またはその塩、n は 1~8 の整数) で表される芳香族系含フッ素界面活性剤の少なくとも 1 種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0006】 この芳香族系含フッ素界面活性剤として好ましいものは、式 (II) :

【0007】

【化 2】



【0008】 (式中、Z および n は前記と同じ) で示される界面活性剤である。

【0009】 また、前記 Z で示されるスルホン酸の塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩または低級アルキルアミン塩が好ましい。

【0010】 一方、乳化重合に供する含フッ素オレフィンとしてはテトラフルオロエチレン (TFE) が好ましくあげられ、TFE の単独重合体であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ラテックスの製造に好適である。

【0011】 なお、本発明でいう PTFE には、TFE の単独重合体のみならず、熔融流動性を付与しない程度の少量の他の共単量体を共重合させて変性した変性 PTFE も含む。この共単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、パーフルオロ (アルコキ

シビニルエーテル) トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどがあげられる。共単量体の共重合割合はその共単量体の種類によって異なるが、共単量体としてたとえばパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)を用いる場合には、通常2重量%まで、好ましくは0.01~1重量%の量で共重合させればよい。

【0012】前記芳香族系含フッ素界面活性剤の添加は、PTFEの重合の場合は重合開始時に、水性媒体に対し0.001~0.5重量%、好ましくは0.01~0.3重量%添加することが、得られるPTFE粒子の一次粒子径を小さく、たとえば0.08~0.2 μ mとできる点で好ましい。

【0013】本発明はまた、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスから含フッ素重合体粒子を凝析または凝集して得られる含フッ素重合体粉末(いわゆる、「ファインパウダー」)にも関する。

【0014】さらに本発明は、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液、特に一次粒子径が0.08~0.2 μ mのPTFE粒子の水性分散液にも関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、前記式(1)で示される特定の芳香族系含フッ素界面活性剤を使用する点に特徴がある。

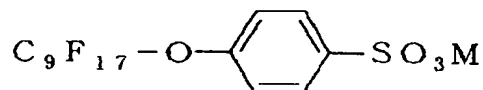
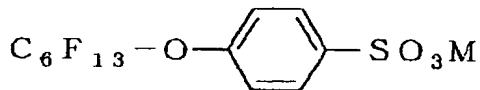
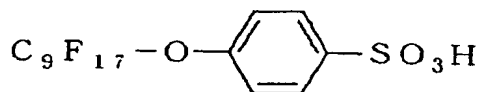
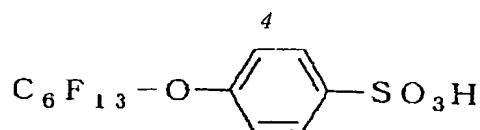
【0016】式(1)において、前記のとおりArは置換基を有していてもよい2価の芳香族基、Zはスルホン酸またはその塩、nは1~8、好ましくは2~4の整数である。Arとしては置換されていてもよいフェニレン基、2価のナフタレン基などがあげられ、特に式(II)に示すようなパラフェニレン基が好ましい。置換基としては、たとえばアルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホン酸基、活性水素を有しない酸アミド基などがあげられる。

【0017】Zで示されるスルホン酸の塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩または低級アルキルアミン塩などがあげられ、特にナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。

【0018】本発明で特に好ましい芳香族系含フッ素界面活性剤としては、つぎのものが例示できるが、これらに限定されるものではない。

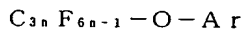
【0019】

【化3】



【0020】(式中、Mはスルホン酸塩を構成するアルカリ金属、アンモニウムイオン、低級アルキルアミンなど)。

【0021】式(1)の芳香族系含フッ素界面活性剤は、たとえば

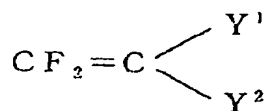


(式中、Arおよびnは前記と同じ)で示される化合物をスルホン化し、要すれば塩の形に誘導することにより得ることができる。

【0022】本発明の製造方法で重合する単量体である含フッ素オレフィンとしては、式(1)：

【0023】

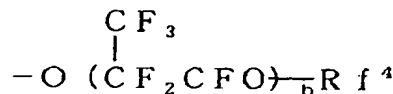
【化4】



【0024】[式中、Y¹はF、Cl、HまたはCF₃；Y²はF、Cl、H、Rf³(Rf³は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基)または

【0025】

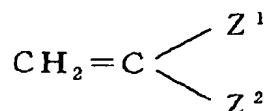
【化5】



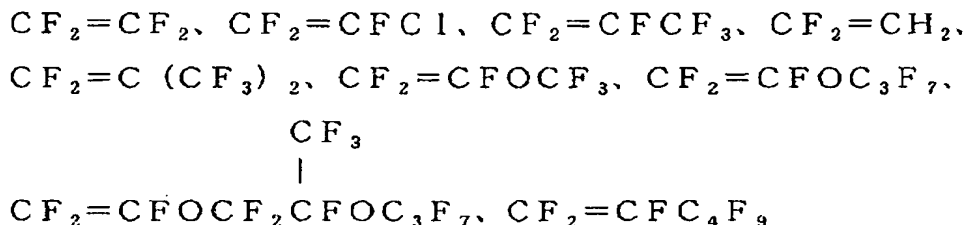
【0026】(Rf⁴は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基、bは0または1~5の整数)]で示される単量体、または式(2)：

【0027】

【化6】



【００２８】〔式中、 Z^1 はF、H、炭素数１～６のアルキル基または炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基； Z^2 はH、Cl、炭素数１～６のアルキル基または $-(CF_2)_d-$ 、 Z^3 （ d は１～１０の整数、 Z^3 はFまたはH）〕で示される単体などがあげられ、これらのう＊

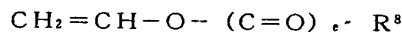


【0031】などが好ましくあげられる。

【0032】式(3)で示される単量体の具体例としては、たとえば $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ などを好ましくあげることができる。

【0033】本発明においては、これらの含フッ素オレフィン²⁰を単独重合して、または含フッ素オレフィン同士を共重合して、さらにはエチレン性不飽和非フッ素単量体と共重合することができる。

【0034】エチレン性不飽和非フッ素単量体としては、たとえば式：

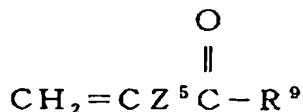


(式中、R⁸は炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基、炭素数1～20のフルオロアルキル基、e⁻は0または1である)で示されるアルキルビニルエーテルまたはビニルエステルがあげられ、具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、シクロヘキサノールカルボン酸ビニルエステルなどがあげられる。

【0035】さらに式：

【0036】

【化8】



【0037】(式中、Z⁵はH、Cl、F、CH₃、CF₃；R⁹はH、Cl、F、炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基または炭素数1～20のフルオ

*ちの1種または2種以上が重合に供される。

【0029】式(2)で示される単量体の具体例として
は

【0 0 3 0】

【化7】

ロアルキル基)で表わされる化合物があげられ、具体例としては、イソブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル- α -フルオロアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロペンチル- α -トリフルオロメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 15-ノナコサフルオロペンタデシルアクリレート、オクチル- α -クロロアクリレート、オクタデシルアクリレートなどがあげられる。

【0038】また、式：



(式中、Z⁶は塩素原子または炭素数1～8のアルコキシ基を示す)で示される化合物も使用でき、具体例としてはたとえばアリルクロライド、アリルメチルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリルオクチルエーテルなどがあげられる。

【0039】またそのほかに、スチレンおよびスチレン誘導体、マレイン酸ジアルキルエステル類などもあげられる。

【0040】さらにまた、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、チオール基などのW095/33782号パンフレット記載の官能基を有する含フッ素または非フッ素単量体も共重合可能である。

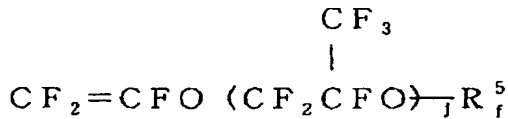
【0041】本発明で得られる含フッ素重合体の好ましい構造は、含フッ素オレフィンとしてテトラフルオロエチレン（TFE）またはクロロトリフルオロエチレン（CTFE）を主成分とするものとフッ化ビニリデン（VdF）を主成分とするものの2つに大別できる。すなわち、その第1のグループは、TFEまたはCTFEを必須成分とし、さらに必要に応じて前記他の共重合可能な単量体を共重合してえられる含フッ素重合体である。

【0042】前記の重合体において他の共重合可能な単量体として特に好ましいものは、VdF、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、ヘキサフルオロイソブテン、

式:

【0043】

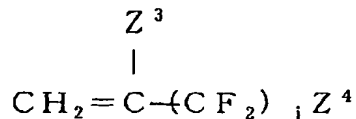
【化9】



【0044】(式中、 R_f^5 は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基; j は0または1~5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類および式:

【0045】

【化10】



【0046】(式中、 Z^3 はHまたはF; Z^4 はHまたはF; i は1~10の整数)で示される含フッ素オレフィンおよびエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどが好ましい。

【0047】TFEまたはCTFEを主成分とする含フッ素重合体のさらに詳しい具体例としては、TFEの単独重合体(PTFE)、TFEとHFPとの共重合体(FEP)、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(10モル%以下)との共重合体(PFA)、TFEまたはCTFEとエチレン、さらに必要に応じて共重合可能な含フッ素オレフィンとの共重合体(E(C)TFE)、TFEとプロピレンを共重合したエラストマー状の共重合体、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(15モル%以上)を共重合したエラストマー状の共重合体などが好ましくあげられる。

【0048】そのなかでのPFA系共重合体としては、詳しくはTFE95~99.7モル%と式:

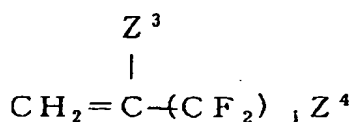


(式中、 R_f^{12} は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロビニルエーテル0.3~5.0モル%の共重合体が好ましい。

【0049】またE(C)TFE系共重合体としては、TFEまたはCTFE30~70モル%、エチレン30~70モル%、および必要に応じて使用する第3成分の含フッ素オレフィン0~15モル%の共重合体が好ましい。第3成分としての含フッ素オレフィンとしては、

【0050】

【化11】

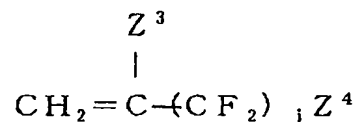


【0051】(式中、 Z^3 はHまたはF; Z^4 はHまたはF; i は1~10の整数)で示される含フッ素オレフィ

ン、パーフルオロビニルエーテル類、HFP、ヘキサフルオロイソブチレンなどが用いることができ、とくに

【0052】

【化12】



【0053】(Z^3 、 Z^4 および i は前記と同じ)、ヘキサフルオロイソブチレンなどが好ましい。

【0054】TFEを主成分とするエラストマー状の共重合体の1つは、TFEが40~70モル%およびプロピレン30~60モル%からなる共重合体である。また、これらの他に共重合可能な成分たとえば、VdF、HFP、CTFE、パーフルオロビニルエーテル類などを20モル%以下含むこともできる。

【0055】もう1つのエラストマー状重合体は、TFEとパーフルオロビニルエーテル類とからなる重合体であって、TFE40~85モル%、式:

20 【0056】

【化13】



【0057】(式中、 R_f^5 は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基; j は0または1~5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類15~60モル%の重合体である。

30 【0058】本発明の製造方法で製造する好ましい含フッ素重合体の第2のグループは、VdFを主成分とする重合体である。

【0059】すなわち、VdFを必須成分とし、さらに必要に応じて他の単量体を共重合してえられる共重合体であって、VdFを40モル%以上含有する含フッ素重合体である。

40 【0060】このVdF系重合体において他の共重合可能な単量体としては、TFE、CTFE、HFP、ヘキサフルオロイソブチンおよびパーフルオロビニルエーテル類などが好ましい具体例である。

【0061】VdFを主成分とする含フッ素重合体の具体例として、VdFの単独重合体(PVdF)、VdFとTFEとの共重合体、VdFとHFPとの共重合体、VdFとCTFEとの共重合体などが好ましくあげられる。

【0062】また、VdFを主成分とするこれらの含フッ素重合体は、共重合するほかの単量体成分の有無、種類や組成比を種々選択することにより樹脂状またはエラストマー状の重合体とすることができる。

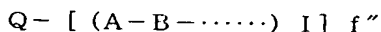
50 【0063】そのなかでも好ましい樹脂状のVdF系重

合体の具体例としては、VdF/TFE (50~99/1~50モル%) 共重合体、VdF/TFE/HFP (45~99/0~45/1~10モル%) 共重合体、VdF/TFE/CTFE (50~99/0~30/1~20モル%) 共重合体などがあげられる。

【0064】また、VdF系共重合体でエラストマー状となる組成範囲の具体例として、VdFが40~90モル%、TFEが0~30モル%、HFPが10~50モル%の共重合体が好ましくあげられる。

【0065】さらに含フッ素重合体の具体例として、特公昭61-49327号公報に記載されているような含フッ素セグメント化ポリマーも含まれる。

【0066】この含フッ素セグメント化ポリマーとは、基本的に、炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基ならびに該ヨウ素原子と該残基間に介在する少なくとも2種のポリマー鎖セグメント（ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである）を必須構成成分としてなる。換言すれば、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメント（ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである）からなる連鎖と、その両端に存在する炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分としてなるものである。すなわち、含フッ素セグメント化ポリマーの典型的構造は次式：



〔式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント（ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである）、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、f''はQの結合手の数を表わす〕で表わすことができる。

【0067】本発明で得られる含フッ素重合体の分子量は、重合体の種類、用途、使用方法により、好適な範囲が異なりとくに限定されないが、たとえば成形用途では、一般的には、含フッ素重合体自身の機械的強度の点からあまり低いのは好ましくなく、通常数平均分子量として2000以上、とくに5000以上程度が好ましい。また、成形性の点からあまり高いのは好ましくなく通常100000以下、とくに75000以下程度が好ましい。

【0068】さらにまた、含フッ素重合体の具体例のなかで前記のTFEを主成分とする樹脂状の共重合体、たとえばPFA、FEP、ETFEのような熔融加工が可能な含フッ素重合体のばあい、そのメルトフロー値は含フッ素重合体の種類によっては定められた測定温度（た

たとえばPFA、FEPでは372℃、ETFEでは300℃）、荷重（たとえば7kg）において $0.01 \times 10^{-2} \sim 50 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、好ましくは $0.05 \times 10^{-2} \sim 25 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、とくに好ましくは $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ である。

【0069】また、TFEを主成分とするエラストマー状の重合体、VdFの単独重合体およびVdF、TFE、HFPまたはCTFEの1種以上からなる樹脂状またはエラストマー状の重合体などのようなDMFやTHFなどの溶剤に可溶な含フッ素重合体の場合、たとえばGPCによるポリスチレン換算の分子量測定値で、数平均分子量が2000~100000、好ましくは5000~75000、とくに好ましくは10000~50000のものである。

【0070】また、TFEの単独重合体（PTFE）の場合、オリゴマー状のものから通称低分子量PTFEと呼ばれている分子量2000~100万程度のもの、さらに熔融加工できないような高分子量体を含む。高分子量PTFEの場合の分子量は特定できないがおおよそ100万~1000万、最大2000万程度ものまで製造できる。

【0071】本発明の含フッ素重合体ラテックスは、乳化重合法で製造する。

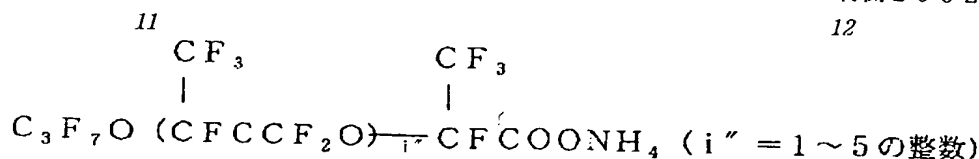
【0072】乳化重合で使用される開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩などがあげられる。また、公知の油性開始剤も同様に使用できる。

【0073】本発明の特徴は、乳化重合時の界面活性剤（乳化剤）として前記式(I)の芳香族系含フッ素界面活性剤を使用する点にある。使用量は重合溶媒（水性媒体）に対し、合計添加量で0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%程度である。ただ、後述するように、一次粒径の小さなPTFE粒子を得る場合には、添加時期および添加量を調整することが望ましい。

【0074】この特定の界面活性剤に加えて、要すれば、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム、式：

【0075】

【化14】



【0076】のなどの含フッ素エーテル系乳化剤などを併用してもよい。また hidrocarbon 系のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の界面活性剤も併用できる。

【0077】さらに必要に応じて、公知の連鎖移動剤、pH緩衝剤、pH調整剤などを使用することもできる。

【0078】連鎖移動剤としては、たとえばイソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、tert-ブタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、フルオロカーボンヨウ化物（たとえば CF_2I_2 、 CF_3I 、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ など）などを用いることができる。

【0079】本発明の乳化重合条件は、目的とする含フッ素重合体の種類や組成、重合開始剤などによって適宜選択され、通常反応温度は $-20^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $5 \sim 100^\circ\text{C}$ 、重合圧力は 10 MPaG 以下、好ましくは 5 MPaG 以下である。

【0080】また本発明の含フッ素重合体ラテックスの製造において各成分（特に単量体、開始剤、連鎖移動剤の各成分）についての重合槽への仕込み方法に、特に制限はなく、使用される各種成分の全量を重合の最初から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行なってもよい。

【0081】本発明の製造方法で得られる含フッ素重合体ラテックスは、数平均粒子径が約 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の含フッ素重合体粒子を約 $10 \sim 40$ 重量%、好ましくは $20 \sim 40$ 重量%の濃度で含むラテックス（水性乳濁液）であり、粒子の分散乳化状態は安定したものである。

【0082】本発明はまた、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを凝析または凝集させて含フッ素重合体粒子を回収し乾燥して得られる含フッ素重合体粉末に関し、さらには小粒径の PTFE ファインパウダーに関する。

【0083】本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体粒子は、PTFE の乳化重合における汎用乳化剤であるパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどを単独で使用して得られた重合体粒子と比較して、一次粒子径が小さいものが得られる。したがって、この一次粒子径の小さな含フッ素重合体粒子を凝集乾燥して得られる粉末は従来にないものである。

【0084】PTFE 粒子の一次粒子径が小さい、特に $0.08 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.16 \mu\text{m}$ の PTFE ラテックスを得るには、本発明で使用する

特定の芳香族系含フッ素界面活性剤の少なくとも 1 種を $0.001 \sim 0.5$ 重量%（対水性媒体）、好ましくは $0.01 \sim 0.3$ 重量%（対水性媒体）の量で重合開始時に水性媒体に添加しておき、乳化重合を開始させることが望ましい。重合開始時に他の界面活性剤、たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどを併用してもよいが、一次粒子径を小さくするためには、重合開始時に前記特定の芳香族系含フッ素界面活性剤の 1 種を単独で、または 2 種以上を混合して使用することが好ましい。重合を開始した後は、粒子径の調整や分散安定性を維持するために、さらに特定の芳香族系含フッ素界面活性剤や他の界面活性剤（たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなど）を追加してもよい。

【0085】この PTFE ファインパウダーを使用し押出成形して得られる成形体は強度が大きい。それゆえ、従来は強度不足を補うために押出しに時間を掛けていたが、本発明の粉末を使用するときは押出し時間を短縮でき、また強度不足による成形品の後加工（延伸や圧延加工など）時の切断を抑制することができる。

【0086】凝析または凝集は、従来公知の方法をそのまま採用できる。たとえば、ラテックスに攪拌下に凝析剤（凝集剤）を添加して凝析（凝集）させる方法、ラテックスを凍結・解凍することにより凝析させる方法（凍結凝析法）、ラテックスを機械的に高速攪拌することのみにより凝析させる方法（機械凝析法）、細いノズルからラテックスを噴出させると同時に水を蒸発させる方法（スプレー凝析法）などが好ましく採用される。要すれば、凝集助剤を添加してもよい。乾燥は室温で放置してもよいし、 250°C までの加熱状態で乾燥させてもよい。

【0087】本発明はさらに、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮するか、または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液、いわゆるディスパーションにも関する。

【0088】濃縮方法としては公知の方法が採用され、用途（たとえば水性分散型塗料、電極用結着剤、電極用撥水剤など）に応じて、濃度 $40 \sim 60$ 重量%に濃縮される。濃縮によりディスパーションの安定性が損なわれることがあるが、その場合はさらに分散安定剤を添加してもよい。そうした分散安定剤としては、本発明で使用する前記界面活性剤や、その他の各種の界面活性剤を添加してもよい。好ましい分散安定剤としてはポリオキシアルキルエーテルなどの非イオン性界面活性剤、特にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（たとえばユニオンカーバイド社製のトライトン X-100（商品名））、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル

(日本油脂(株)製のディスパノールT O C (商品名))、ポリオキシエチレンプロピトリデシルエーテルなどのポリオキシエチレンエーテル類があげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0089】また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフの長い含フッ素重合体水性分散液に調製することもできる。使用する分散安定剤は前記と同じものがあげられる。

【0090】

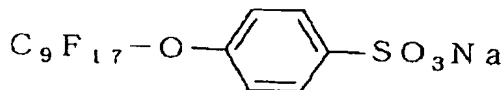
【実施例】つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0091】実施例1

6リットル容のステンレススチール製の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水3リットル、式：

【0092】

【化15】



【0093】で示されるパーフルオロノネイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムを濃度320ppmとなるように添加し、開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)を20ppmの濃度になるように入れた。オートクレーブ内を充分窒素置換した後、TFEを重合系が0.78MPaなるまで圧入し、70℃まで加熱して重合を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するのでTFEを追加圧入して重合圧力を0.78MPaに保った。重合開始15時間後にTFEを放出して重合を停止し、本発明のPTFEラテックスを得た(濃度：20.2重量%)。このラテックス中のPTFE粒子(1次粒子)の数平均粒子径は134nmであった。

【0094】得られたPTFEラテックスを固形分濃度12~13重量%に水で希釈した後機械的に攪拌して凝集し、回収後、130℃にて18時間乾燥して本発明のPTFEファインパウダーを得た(標準比重：2.17)。

【0095】このPTFEファインパウダーを成形助剤(出光石油化学(株)製のIP1620(商品名))と混合してペースト化し、ペースト押出成形に供した。ペースト押出はつぎの条件で行なった。

押出機：(株)島津製作所製のオートグラフ。

【0096】リダクション比(R/R)：100

得られた押出し成形物を380℃で5分間加熱焼成して成形品とし、このものの引張強度を調べたところ、39MPaであった。

【0097】なお、各物性の測定法はつぎのとおりである。

標準比重：ASTM D1457-69に準じて水没法により測定する。測定試料は、金型(25mmφ)に含

フッ素重合体粉末12gを充填し、20MPaの荷重を掛け2分間保持することにより作製する。

【0098】含フッ素重合体ラテックスの一次粒子径：乳化重合後の含フッ素重合体(PTFE)粒子ラテックスを固形分濃度0.15重量%に水で希釈し、この希釈した水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真から定方向径を測定して決定した数基準長さ平均粒子径とをプロットして作成した検量線を用い、各試料について測定した上記透過率(550nm)の値から一次粒子径を決定する。成形品の引張強度：JIS K 5400にしたがって測定する。

【0099】実施例2

パーフルオロノネイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムの初期添加量を100ppmとし、PTFE得量が4.3重量%となった時点からパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度2ppm水溶液を連続して添加(連続添加の合計量：500ppm)しながら12時間重合したほかは実施例1と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度：30.2重量%)を製造した。

【0100】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーおよび成形品の物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

【0101】比較例1

パーフルオロノネイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムに代えてパーフルオロオクタン酸アンモニウム(PFOA)を1000ppm添加し、重合時間を8時間としたほかは実施例1と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度：20.1重量%)を製造した。

【0102】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーおよび成形品の物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

【0103】比較例2

パーフルオロノネイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムに代えてパーフルオロオクタン酸アンモニウムを用い、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの初期添加量を100ppmとし、PTFE得量が4.3重量%となった時点からパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度2ppm水溶液を連続して添加(連続添加の合計量：500ppm)しながら10時間重合したほかは実施例2と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度：30.1重量%)を製造した。

【0104】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様

にしてペースト押出成形し焼成して焼成 P T F E 成形品
を作製した。これらの P T F E ファインパウダーおよび
成形品の物性を実施例 1 と同様にして調べた。結果を表 *

* 1 に示す。

【0105】

【表 1】

表 1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
含フッ素オレフィン 界面活性剤	TFE	TFE	TFE	TFE
種類	PFNBSS	PFNBSS	PFOA	PFOA
濃度 (ppm)	320	100(+500)	1000	100+500
反応時間 (時間)	15	12	8	10
含フッ素重合体ラテックス				
重合体濃度 (重量%)	20.2	30.2	20.1	30.1
1 次数平均粒子径 (nm)	134	145	235	290
標準比重	2.17	2.16	2.22	2.21
成形体強度				
引張強度 (MPa)	37	41	30	35

P F N B S S : パーフルオロノニールオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム

P F O A : パーフルオロオクタン酸アンモニウム

なお、実施例 2 では P F O A を 500 ppm 追加した。

【0106】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、パーフルオ
ロオクタン酸アンモニウムなどの従来の汎用含フッ素界
面活性剤を使用した場合に比して一次粒子径の小さい重
合体粒子、特に P T F E 粒子のラテックスが得られる。
このものは分散安定性や機械的分散性に優れたものであ

る。また、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合
体、特に P T F E の粉末は押出し成形により強度の大き
な成形体を製造することができるので、延伸や圧延など
の後加工においても強度不足による切断などの不具合を
抑制できる。

フロントページの続き

(72)発明者 笠井 俊二
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 市川 賢治
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

F ターム (参考) 4J011 KA04 KB08 KB29
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA06Q
AB07Q AC22P AC24P AC26P
AC27P AC28P AC31P AE02Q
AE03Q AE04Q AE09Q AE13Q
AG02Q AG04Q AG06Q AG08Q
AL03Q AL05Q AL08Q AL24Q
AL26Q AL34Q BB12Q BB17Q
BB18Q BC04Q CA01 CA03
DA01 EA07 EA09 FA20 GC13
GC16